

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2003-266527

(43) Date of publication of application : 24.09.2003

(51) Int.Cl.

B29C 49/22  
B32B 27/36  
B65D 1/09  
// B29K 67:00  
B29K 71:00  
B29L 9:00  
B29L 22:00

(21) Application number : 2002-076455

(71) Applicant : KUREHA CHEM IND CO LTD

(22) Date of filing : 19.03.2002

(72) Inventor : NAKAJIMA JUNJI

ITO DAISUKE

MATSUKURA YOSHIHIRO

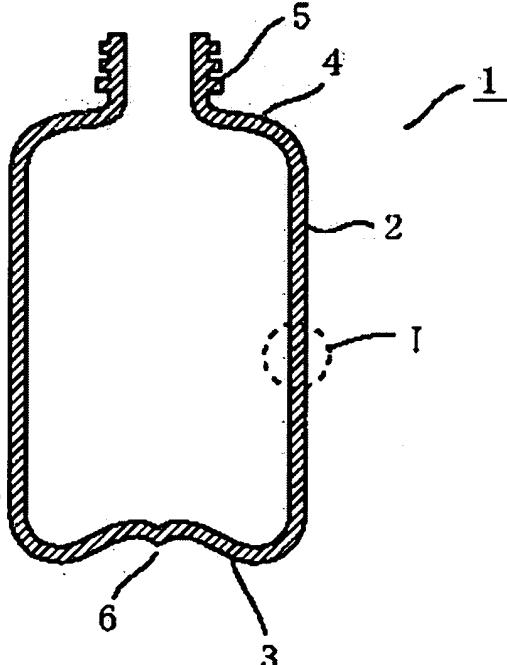
## (54) MULTILAYERED BLOW MOLDED CONTAINER

### (57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a multilayered blow molded container constituted so that a polyglycolic acid layer is arranged as a core layer by coextrusion direct blow molding, thermoplastic polyester resin layers are arranged as inner and outer layers and the polyglycolic acid layer of the core layer is perfectly embedded by the thermoplastic polyester resin layers of the inner and outer layers and markedly excellent in gas barrier properties.

**SOLUTION:** The multilayered blow molded container has a layered constitution wherein the thermoplastic polyester resin layers are arranged as the inner and outer layers and the polyglycolic acid layer is arranged as the core layer and, if necessary, adhesive resin layers are

arranged between the respective layers. The intrinsic viscosity of a thermoplastic polyester resin is 0.5-1.5 dl/g and the melt viscosity of polyglycolic acid measured at 240°C at a shearing speed of 100 sec<sup>-1</sup> is 100-5,000 Pa s. The multilayered blow molded container is molded by the coextrusion direct blow molding of the respective resins and, in the whole of



the container including a pinch-off part, the polyglycolic acid layer of the core layer is perfectly embedded by the thermoplastic polyester resin layers of the inner and outer layers.

---

#### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 09.02.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-266527

(P2003-266527A)

(43)公開日 平成15年9月24日 (2003.9.24)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
B 2 9 C 49/22  
B 3 2 B 27/36  
B 6 5 D 1/09  
// B 2 9 K 67:00  
71:00

識別記号  
ZAB

F I  
B 2 9 C 49/22  
B 3 2 B 27/36  
B 2 9 K 67:00  
71:00  
B 2 9 L 9:00

マークト<sup>®</sup> (参考)  
3 E 0 3 3  
4 F 1 0 0  
4 F 2 0 8

審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 13 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2002-76455(P2002-76455)

(71)出願人 000001100

吳羽化学工業株式会社

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

(22)出願日 平成14年3月19日 (2002.3.19)

(72)発明者 中島 順司

茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 吳  
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター  
内

(74)代理人 100093528

弁理士 西川 繁明

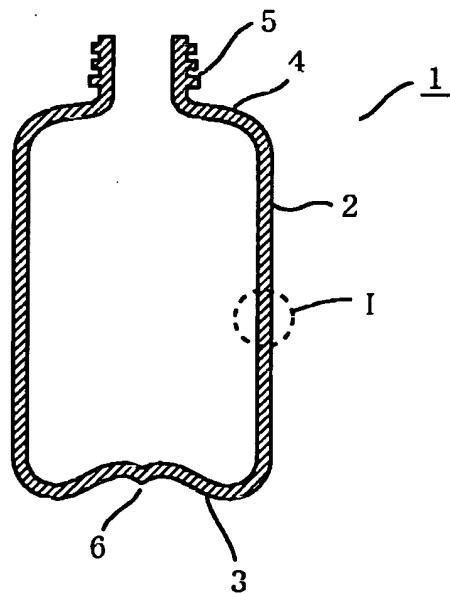
(54)【発明の名称】 多層プロー成形容器

最終頁に続く

(57)【要約】

【課題】 共押出ダイレクトプロー成形により、芯層にポリグリコール酸層が配置され、内外層に熱可塑性ポリエスチル樹脂層が配置され、しかも芯層のポリグリコール酸層が内外層の熱可塑性ポリエスチル樹脂層により完全に埋め込まれているガスバリア性が顕著に優れた多層プロー成形容器を提供すること。

【解決手段】 内外層に熱可塑性ポリエスチル樹脂層が配置され、芯層にポリグリコール酸層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有する多層プロー成形容器である。熱可塑性ポリエスチル樹脂の固有粘度が0.5~1.5 d<sub>1</sub>/gの範囲内で、ポリグリコール酸の温度240°C、剪断速度100 s<sup>-1</sup>で測定した溶融粘度が100~5,000 Pa·sである。多層プロー成形容器は、各樹脂の共押出ダイレクトプロー成形により成形され、ピンチオフ部を含む容器全体において、芯層のポリグリコール酸層が内外層の熱可塑性ポリエスチル樹脂層により完全に埋め込まれている。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 内外層に熱可塑性ポリエステル樹脂層が配置され、芯層にポリグリコール酸層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有する多層プロー成形容器であって、(a) 内外層を形成する熱可塑性ポリエステル樹脂が、ASTM D-4603に準拠して測定した固有粘度が0.5~1.5 d<sub>1</sub>/gの範囲内の熱可塑性ポリエステル樹脂であり、(b) 芯層を形成するポリグリコール酸が、温度240°C、剪断速度100 s<sup>-1</sup>で測定した溶融粘度が100~5,000 Pa·sのポリグリコール酸であり、かつ、(c) 多層プロー成形容器が、各樹脂の共押出ダイレクトプロー成形により成形された容器であり、ピンチオフ部を含む容器全体において、芯層のポリグリコール酸層が内外層の熱可塑性ポリエステル樹脂層により完全に埋め込まれていることを特徴とする多層プロー成形容器。

【請求項2】 内外層に熱可塑性ポリエステル樹脂層が配置され、芯層にポリグリコール酸層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有する多層プロー成形容器であって、(a) 内外層を形成する熱可塑性ポリエステル樹脂が、ASTM D-4603に準拠して測定した固有粘度が0.9 d<sub>1</sub>/g未満の熱可塑性ポリエステル樹脂であり、(b) 芯層を形成するポリグリコール酸が、温度240°C、剪断速度100 s<sup>-1</sup>で測定した溶融粘度が500~5,000 Pa·sのポリグリコール酸であり、かつ、(c) 多層プロー成形容器が、各樹脂の共押出ダイレクトプロー成形により成形された容器であり、ピンチオフ部を含む容器全体において、芯層のポリグリコール酸層が内外層の熱可塑性ポリエステル樹脂層により完全に埋め込まれていることを特徴とする多層プロー成形容器。

【請求項3】 内外層に熱可塑性ポリエステル樹脂層が配置され、芯層にポリグリコール酸層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有する多層プロー成形容器であって、(a) 内外層を形成する熱可塑性ポリエステル樹脂が、ASTM D-4603に準拠して測定した固有粘度が0.9 d<sub>1</sub>/g以上の熱可塑性ポリエステル樹脂であり、(b) 芯層を形成するポリグリコール酸が、温度240°C、剪断速度100 s<sup>-1</sup>で測定した溶融粘度が100 Pa·s以上500 Pa·s未満のポリグリコール酸であり、かつ、(c) 多層プロー成形容器が、各樹脂の共押出ダイレクトプロー成形により成形された容器であり、ピンチオフ部を含む容器全体において、芯層のポリグリコール酸層が内外層の熱可塑性ポリエステル樹脂層により完全に埋め込まれていることを特徴とする多層プロー成形容器。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、多層プロー成形容

器に関し、さらに詳しくは、芯層にガスバリア性に優れたポリグリコール酸層を配置し、内外層に熱可塑性ポリエステル樹脂層を配置し、かつ、多層共押出ダイレクトプロー成形により成形されてなる多層プロー成形容器に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ダイレクトプロー成形は、押出機にて樹脂を加熱溶融し、円筒状にパリソンを押し出し、該パリソンを直接に割型で挟んで、パリソンの下部をピンチオフすると共に融着させ、溶融状態のまま内部に圧縮空気を吹き込み、冷却した金型壁までプローし、冷却して成形する方式である。ダイレクトプロー成形によれば、未延伸のプロー成形容器が得られる。

【0003】 ダイレクトプロー成形におけるパリソンの押出性には、ダイスウェル、ドローダウン、臨界剪断速度、溶融張力などの樹脂の粘弾性特性が関係している。ダイレクトプロー成形を行なう場合、これらの特性がある範囲内にあることが必要である。ダイレクトプロー成形が行なわれる樹脂としては、ポリ塩化ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネートなどが代表的なものである。

【0004】 高温において溶融粘度が特に低くなるポリエチレンテフタレート(PET)は、溶融状態にあるパリソンのドローダウンが大きいため、ダイレクトプロー成形に適していない。そのため、PETは、もっぱらインジェクションプロー成形によりプロー成形容器に成形されてきた。

【0005】 インジェクションプロー成形は、コアとキャビティ型で構成される閉鎖空間内に溶融樹脂を射出することにより有底パリソン(プリフォーム)を形成し、吹込み型内でプローして成形する方式である。ホットパリソン法では、プリフォームが冷却固化していない状態で調温工程に移し、その後プロー成形する。コールドパリソン法では、室温にまで冷却したプリフォームを再加熱して調温してから、プロー成形する。コールドパリソン法では、延伸プロー成形されるのが一般的である。

【0006】 インジェクションプロー成形では、溶融張力の低いPETでも、ドローダウンの問題が発生しない。インジェクションプロー成形によれば、二軸延伸プロー成形容器を得ることができる。また、インジェクションプロー成形によれば、ピンチオフ部が形成されない。しかし、インジェクションプロー成形は、金型が高価であること、容器形状に制約を受けることなどの欠点がある。また、インジェクションプロー成形により多層プロー成形容器を製造する場合、多層プリフォームを形成するための条件設定が難しい。

【0007】 近年、固有粘度(IV)の大きいPETが開発されており、ダイレクトプロー成形も試みられている。しかし、PETのダイレクトプロー成形によって得られるプロー成形容器は、未延伸かつ单層のプロー成形

容器であるため、酸素ガスバリア性及び炭酸ガスバリア性が大幅に不足している。このようなP E T製の单層ブロー成形容器は、例えば、炭酸飲料、果汁飲料、ビールなど飲料や食品の容器としては、長期保存性に劣り、満足できる性能を有するものではない。さらに、IV値が大きいP E Tであっても、高温での溶融粘度が低いため、必ずしもダイレクトブロー成形に適しているとはいえない。

【0008】一方、ポリグリコール酸は、酸素ガスバリア性、炭酸ガスバリア性に優れた樹脂材料として知られている。本件出願人は、特開平10-138371号公報において、芯層にポリグリコール酸層を配置し、その両面に熱可塑性樹脂層を配置した層構成を有する多層中空容器を提案している。該公報には、熱可塑性樹脂として、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリウレタンなどと共に、ポリエステルも例示されている。

【0009】該公報の実施例4には、ポリグリコール酸からなる芯層の両面に、接着性樹脂層を介して、P E T層を配置した層構成を有する多層中空容器の製造例が示されている。その製造方法は、ポリグリコール酸、P E T、及び接着性樹脂を3種5層用共射出成形機に供給し、プリフォーム金型内に射出して、プリフォーム（有底パリソン）を形成し、冷却固化する方法である。次に、このプリフォームを再加熱した後、吹込み型内に挿入し、延伸ブロー成形して多層中空成形品としている。この成形法は、コールドパリソン法によるインジェクションブロー成形であり、延伸された多層中空容器が得られる。該公報には、ポリグリコール酸とP E Tを用いて、ダイレクトブロー成形により多層ブロー成形容器を製造した具体例は示されていない。

【0010】ポリグリコール酸は、生分解性ポリマーであって、水分と接触すると加水分解されやすい。そのため、多層ダイレクトブロー成形により、芯層にポリグリコール酸層を配置した多層ブロー成形容器を製造する場合、ピンチオフ部などでポリグリコール酸層が一部でも露出すると、そこからポリグリコール酸の分解や劣化が開始して、ガスバリア性が低下する。ポリグリコール酸層は、他の熱可塑性樹脂層によって完全に埋め込まれていることが必要となる。

【0011】P E Tなどの熱可塑性ポリエステル樹脂は、一般に、ダイレクトブロー成形に適していないため、ポリグリコール酸と組み合わせて、共押出ダイレクトブロー成形により多層ブロー成形品を製造することは、極めて困難であると考えられていた。何故ならば、ダイレクトブロー成形時に、多層パリソンの熱可塑性ポリエステル樹脂層がドローダウンすると、ブロー成形が困難になるだけではなく、芯層のポリグリコール酸層が露出したり、あるいはピンチオフ部でポリグリコール酸層が露出したりする可能性が大きいと予測されたからで

ある。

#### 【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、共押出ダイレクトブロー成形により、芯層にガスバリア性に優れたポリグリコール酸層が配置され、内外層に熱可塑性ポリエステル樹脂層が配置され、しかも芯層のポリグリコール酸層が内外層の熱可塑性ポリエステル樹脂層により完全に埋め込まれている多層ブロー成形容器を提供することにある。

【0013】より具体的に、本発明の目的は、多層共押出ダイレクトブロー成形により、ポリエチレンテレフタレートなどの熱可塑性ポリエステル樹脂により内外層が形成され、ポリグリコール酸により芯層が形成され、ガスバリア性が顕著に優れた多層ブロー成形容器を提供することにある。

【0014】本発明らは、前記目的を達成するために鋭意研究した結果、固有粘度（IV）が特定の範囲内にある熱可塑性ポリエステル樹脂と溶融粘度が特定の範囲内にあるポリグリコール酸とを組み合わせて、内外層に熱可塑性ポリエステル樹脂層を配置し、芯層にポリグリコール酸層を配置することにより、共押出ダイレクトブロー成形により多層ブロー成形容器の得られることを見出した。

【0015】さらに、驚くべきことに、IV値が小さい熱可塑性ポリエステル樹脂と溶融粘度の大きいポリグリコール酸とを組み合わせて使用するか、あるいはIV値が大きい熱可塑性ポリエステル樹脂と溶融粘度が小さいポリグリコール酸とを組み合わせて使用することにより、多層共押出ダイレクトブロー成形により、熱可塑性ポリエステル樹脂のドローダウンが発生することなく、多層ブロー成形容器を得ることができることが判明した。

【0016】ピンチオフ部をV字型ピンチオフ形状やT字型ピンチオフ形状などにすることにより、ピンチオフ部を含む容器全体において、芯層のポリグリコール酸層が内外層の熱可塑性ポリエステル樹脂層により完全に埋め込まれた構造の多層ブロー成形容器を得ることができる。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

#### 【0017】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、内外層に熱可塑性ポリエステル樹脂層が配置され、芯層にポリグリコール酸層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有する多層ブロー成形容器であって、（a）内外層を形成する熱可塑性ポリエステル樹脂が、A S T M D-4603に準拠して測定した固有粘度が0.5~1.5 d1/gの範囲内の熱可塑性ポリエステル樹脂であり、（b）芯層を形成するポリグリコール酸が、温度240°C、剪断速度100 s e c<sup>-1</sup>で測定した溶融粘度が100~5,000 Pa·sの

ポリグリコール酸であり、かつ、(c)多層ブロー成形容器が、各樹脂の共押出ダイレクトブロー成形により成形された容器であり、ピンチオフ部を含む容器全体において、芯層のポリグリコール酸層が内外層の熱可塑性ポリエスチル樹脂層により完全に埋め込まれていることを特徴とする多層ブロー成形容器が提供される。

【0018】また、本発明によれば、内外層に熱可塑性ポリエスチル樹脂層が配置され、芯層にポリグリコール酸層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有する多層ブロー成形容器であって、(a)内外層を形成する熱可塑性ポリエスチル樹脂が、ASTM D-4603に準拠して測定した固有粘度が0.9 d<sub>1</sub>/g未満の熱可塑性ポリエスチル樹脂であり、(b)芯層を形成するポリグリコール酸が、温度240℃、剪断速度100 sec<sup>-1</sup>で測定した溶融粘度が500～5,000 Pa·sのポリグリコール酸であり、かつ、(c)多層ブロー成形容器が、各樹脂の共押出ダイレクトブロー成形により成形された容器であり、ピンチオフ部を含む容器全体において、芯層のポリグリコール酸層が内外層の熱可塑性ポリエスチル樹脂層により完全に埋め込まれていることを特徴とする多層ブロー成形容器が提供される。

【0019】さらに、本発明によれば、内外層に熱可塑性ポリエスチル樹脂層が配置され、芯層にポリグリコール酸層が配置され、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有する多層ブロー成形容器であって、(a)内外層を形成する熱可塑性ポリエスチル樹脂が、ASTM D-4603に準拠して測定した固有粘度が0.9 d<sub>1</sub>/g以上の熱可塑性ポリエスチル樹脂であり、(b)芯層を形成するポリグリコール酸が、温度240℃、剪断速度100 sec<sup>-1</sup>で測定した溶融粘度が100 Pa·s以上500 Pa·s未満のポリグリコール酸であり、かつ、(c)多層ブロー成形容器が、各樹脂の共押出ダイレクトブロー成形により成形された容器であり、ピンチオフ部を含む容器全体において、芯層のポリグリコール酸層が内外層の熱可塑性ポリエスチル樹脂層により完全に埋め込まれていることを特徴とする多層ブロー成形容器が提供される。

【0020】

【発明の実施の形態】1. ポリグリコール酸  
本発明で使用するポリグリコール酸は、下記式(1)

【0021】

【化1】



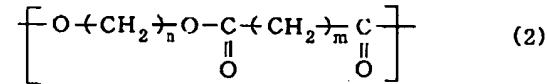
【0022】で表わされる繰り返し単位を含有する単独重合体または共重合体である。ポリグリコール酸中の式(1)で表わされる繰り返し単位の含有割合は、60重量%以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは

80重量%以上であり、その上限は、100重量%である。式(1)で表わされる繰り返し単位の含有割合が少なすぎると、ガスバリア性や耐熱性が低下する。

【0023】ポリグリコール酸には、式(1)で表わされる繰り返し単位以外の繰り返し単位として、例えば、下記式(2)乃至(6)で表わされる少なくとも1つの繰り返し単位を含有させることができる。

【0024】

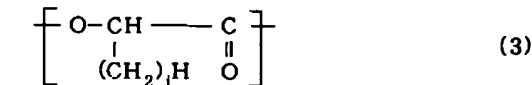
【化2】



【0025】(式中、n=1～10、m=0～10)、

【0026】

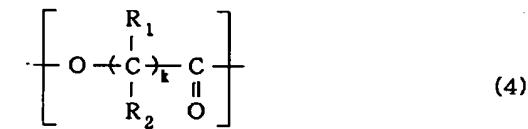
【化3】



【0027】(式中、j=1～10)、

【0028】

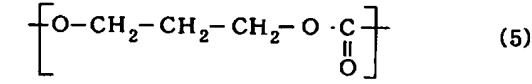
【化4】



【0029】(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は、それぞれ独立に、水素原子または炭素数1～10のアルキル基である。k=2～10)、

【0030】

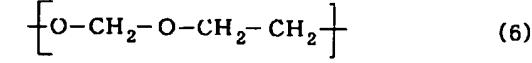
【化5】



【0031】及び

【0032】

【化6】



【0033】これらの式(2)乃至(6)で表わされる他の繰り返し単位を1重量%以上の割合で導入することにより、ポリグリコール酸の単独重合体の融点を下げることができる。ポリグリコール酸の融点を下げれば、加工温度を下げることができ、溶融加工時の熱分解を低減させることができる。また、共重合により、ポリグリコール酸の結晶化速度を制御して、加工性を改良することもできる。共重合体中の他の繰り返し単位の含有割合が大きくなりすぎると、ポリグリコール酸が本来有している結晶性が損われ、ガスバリア性などに悪影響を及ぼすことがある。

【0034】ポリグリコール酸は、グリコール酸の脱水重総合、グリコール酸アルキルエステルの脱アルコール重総合、グリコリドの開環重合などにより合成することができる。これらの中でも、グリコリドを少量の触媒（例えば、有機カルボン酸錫、ハロゲン化錫、ハロゲン化アンチモン等のカチオン触媒）の存在下に、約120°Cから約250°Cの温度に加熱して、開環重合する方法によってポリグリコール酸（「ポリグリコリド」ともいう）を合成する方法が好ましい。開環重合は、塊状重合法または溶液重合法によることが好ましい。

【0035】ポリグリコール酸の共重合体を合成するには、上記の各合成方法において、コモノマーとして、例えば、シュウ酸エチレン、ラクチド、ラクトン類（例えば、 $\beta$ -プロピオラクトン、 $\beta$ -ブチロラクトン、ビバロラクトン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、 $\beta$ -メチル- $\delta$ -バレロラクトン、 $\epsilon$ -カプロラクトンなど）、トリメチレンカーボネート、及び1, 3-ジオキサンなどの環状モノマー；乳酸、3-ヒドロキシプロパン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒドロキシブタン酸、6-ヒドロキシカプロン酸などのヒドロキカルボン酸またはそのアルキルエステル；エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール等の脂肪族ジオールと、こはく酸、アジピン酸等の脂肪族ジカルボン酸またはそのアルキルエステルとの実質的に等モルの混合物；またはこれらの2種以上を、グリコリド、グリコール酸、またはグリコール酸アルキルエステルと適宜組み合わせて共重合すればよい。

【0036】これの中でも、共重合させやすく、かつ物性に優れた共重合体が得られやすい点で、ラクチド、カプロラクトン、トリメチレンカーボネートなどの環状化合物；乳酸などのヒドロキカルボン酸などが好ましい。コモノマーは、全仕込みモノマーの通常45重量%以下、好ましくは30重量%以下、より好ましくは10重量%以下の割合で使用する。コモノマーの割合が大きくなると、生成する重合体の結晶性が損なわれやすくなる。ポリグリコール酸は、結晶性が失われると、耐熱性、ガスバリア性、機械的強度などが低下する。

【0037】本発明で使用するポリグリコール酸は、JIS K-7126に準拠して温度23°Cと相対湿度(RH)80%の条件下で測定した酸素ガス透過係数( $PO_2$ )が $5.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ 以下であることが好ましい。ポリグリコール酸の酸素ガス透過係数が大きすぎると、酸素ガスバリア性に優れた多層プロー成形容器を得ることが困難になる。本発明で使用するポリグリコール酸の酸素ガス透過係数は、 $1.0 \times 10^{-14} \sim 5.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{sec} \cdot \text{cmHg}$ の範囲内にあることが好ましい。

【0038】本発明で使用するポリグリコール酸は、温度40°C、90%RHの条件下で測定した透湿度が2~

$20 \text{ g/m}^2 \cdot \text{day}$ の範囲内にあることが好ましい。ポリグリコール酸は、においセンサーによる測定やシメントールの透過量の測定などから見て、EVOHよりも保香性に優れている。また、ポリグリコール酸は、アルコール透過防止性の点でも、EVOHより優れている。

【0039】本発明で使用するポリグリコール酸は、温度240°C及び剪断速度 $100 \text{ sec}^{-1}$ の条件下で測定した溶融粘度が好ましくは $100 \sim 5,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $200 \sim 3,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、特に好ましくは $300 \sim 2,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内にあることが好ましい。

【0040】低溶融粘度のポリグリコール酸であっても、固有粘度が $0.9 \text{ dl/g}$ 以上の高IV値の熱可塑性ポリエステル樹脂と組み合わせて使用することができる。この場合のポリグリコール酸の溶融粘度は、通常 $100 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満、好ましくは $200 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満、より好ましくは $300 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $500 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満の範囲内である。

【0041】高溶融粘度のポリグリコール酸を用いることにより、固有粘度が $0.9 \text{ dl/g}$ 未満の低IV値の熱可塑性ポリエステル樹脂であっても、好適に使用することができる。この場合のポリグリコール酸の溶融粘度は、通常 $500 \sim 5,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、好ましくは $500 \sim 3,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 、より好ましくは $500 \sim 2,000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内である。

【0042】ポリグリコール酸は、280°Cを超える高温で溶融させると、分解とそれに伴う分子量の低下や発泡が起こりやすくなる。そのため、ポリグリコール酸の溶融加工温度は、260°C前後（例えば、250~270°Cの範囲内）の温度に設定することが望ましい。

【0043】本発明で使用するポリグリコール酸の融点( $T_m$ )は、好ましくは200°C以上、より好ましくは210°C以上である。ポリグリコール酸の融点は約220°Cであり、ガラス転移温度は約38°Cで、結晶化温度は約91°Cである。ただし、これらの熱的性質は、ポリグリコール酸の分子量や共重合成分などによって変動する。

【0044】本発明では、ポリグリコール酸のニートレジンを単独で使用することができるが、本発明の目的を阻害しない範囲内において、ポリグリコール酸に、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、可塑剤などを配合した樹脂組成物を使用することができる。また、ポリグリコール酸には、必要に応じて、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カップリング剤、酸素吸収剤、顔料、染料などの各種添加剤を含有させることができる。

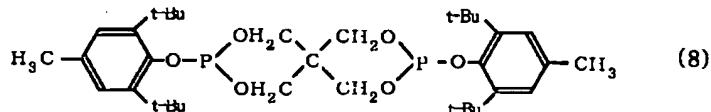
【0045】ポリグリコール酸の溶融安定性を向上させるには、熱安定剤として、例えば、ベンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステル、少なくとも1つの

水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物、重金属不活性化剤、炭酸金属塩などを添加することが好ましい。これらの熱安定剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて使用することができる。

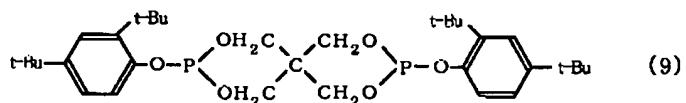
【0046】本発明で使用する熱安定剤として使用する磷酸エステルは、下記式(7)

【0047】

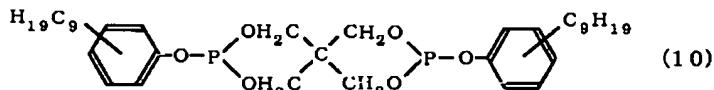
【化7】



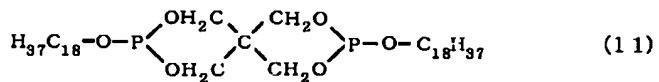
【0050】で表されるサイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)ホスファイト、式(9)



【0052】で表されるサイクリックネオペンタンテトライルビス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、式(10)



【0054】で表されるホスファイト系酸化防止剤、及び式(11)

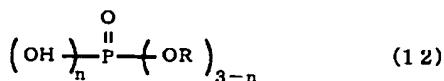


【0056】で表されるホスファイト系酸化防止剤が挙げられる。

【0057】リン系化合物の中では、式(12)

【0058】

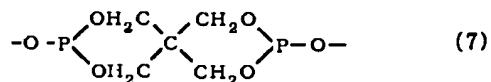
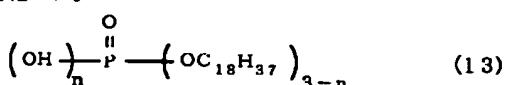
【化12】



【0059】(式中、n=1または2)で表される少なくとも1つの水酸基と少なくとも1つの長鎖アルキルエステル基とを持つリン化合物が好ましい。長鎖アルキルの炭素原子数は、8~24個の範囲が好ましい。このようなリン化合物の具体例としては、式(13)

【0060】

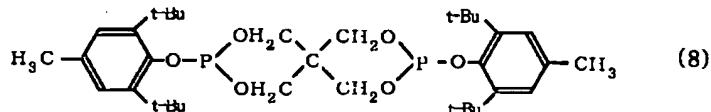
【化13】



【0048】で表されるペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステルであることが好ましい。このようなペンタエリスリトール骨格構造を有するリン酸エステルの具体例としては、式(8)

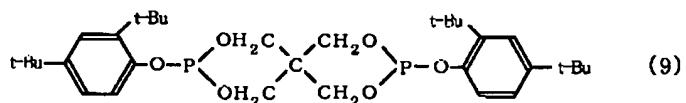
【0049】

【化8】



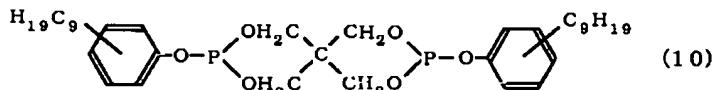
【0051】

【化9】



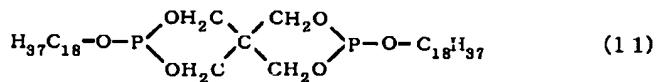
【0053】

【化10】



【0055】

【化11】

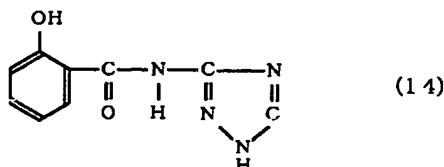


【0061】(式中、n=1または2)で表されるモノまたはジーステアリルアシッドホスフェートが挙げられる。

【0062】重金属不活性剤としては、例えば、式(14)

【0063】

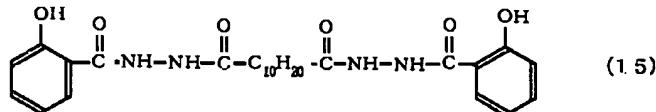
【化14】



【0064】で表される2-ヒドロキシ-N-1H-1, 2, 4-トリアゾール-3-イルベンズアミド、及び式(15)

【0065】

【化15】



【0066】で表されるビス[2-(2-ヒドロキシベンゾイル)ヒドラジン]ドデカン二酸が挙げられる。

【0067】また、炭酸金属塩としては、炭酸カルシウム、炭酸ストロンチウムなどが挙げられる。これらの熱安定剤の配合割合は、ポリグリコール酸100重量部に対して、通常0.001～5重量部、好ましくは0.03～3重量部、より好ましくは0.005～1重量部である。

#### 【0068】2. 热可塑性ポリエステル樹脂

本発明で使用する熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリグリコール酸以外の熱可塑性ポリエステル樹脂を挙げることができるが、それらの中でも、芳香族ジカルボン酸またはこれらのアルキルエステルとグリコールを主成分とする熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂が好ましい。

【0069】熱可塑性芳香族ポリエステル樹脂としては、例えば、ポリエチレンテレフタート(PET)、1,4-シクロヘキサンジメタノールを共重合成分とする非晶性ポリエチレンテレフタート共重合体(PETG)、ポリエチレンナフタート(PEN)、ポリブチレンテレフタート(PBT)、ポリ-1,4-シクロヘキシレンジメチレンテレフタート・イソフタート共重合体(PCTA)、及びこれらの2種以上の混合物が好ましい。

【0070】PETは、融点が約255°C、ガラス転移温度が約76°C、結晶化温度が約170°Cの熱可塑性ポリエステル樹脂である。PETGは、1,4-シクロヘキサンジメタノール(CHDM)を共重合成分とする非晶性ポリエチレンテレフタート共重合体であり、より具体的には、PETを構成するグリコール成分であるエチレングリコールの一部を1,4-シクロヘキサンジメタノールに置き換えたコポリエステルである。グリコール成分中の1,4-シクロヘキサンジメタノールの割合は、30～35モル%程度である。PETGとしては、米国イーストマン・ケミカル社やスカイグリーン社などから製造販売されているものが好ましく用いられる。

【0071】PENは、融点が約256°C、ガラス転移点が約120°C、結晶化温度が約220°Cの熱可塑性ポリエステル樹脂である。PCTAは、1,4-シクロヘキサンジメタノールと、テレフタル酸及びイソフタル酸との重縮合により得られる熱可塑性飽和コポリエステルである。PCTAとしては、米国イーストマン・ケミカル社の商品名コダール・サーメックス6761(KODAR THERM X6761)などが公的に用いられる。

【0072】ダイレクトブロー成形の観点から、好ましい熱可塑性ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテ

レフタレートホモポリマー(PET)、PETの酸成分の一部をイソフタール酸(IPA)やナフタレンジカルボン酸(NDC)で置き換えたコポリエステル、PETのグリコール成分の一部をジエチレングリコール等の特殊ジオールに置き換えたコポリエステルなどが挙げられる。コポリエステル(CO-PET)において、イソフタール酸等の第三成分の共重合割合は、特に限定されないが、通常、約2～8モル%程度である。

【0073】本発明で使用する熱可塑性ポリエステル樹脂の固有粘度(Inherent Viscosity;IV)は、通常0.5～1.5d1/g、好ましくは0.6～1.3d1/g、より好ましくは0.7～1.2d1/gの範囲内である。熱可塑性ポリエステル樹脂のIV値が低すぎると、ポリグリコール酸と共に押出ダイレクトブロー成形しても、熱可塑性ポリエステル樹脂のドローダウンが大きくなる。IV値が大きすぎる熱可塑性ポリエステル樹脂は、合成が困難である。

【0074】溶融粘度が500～5,000Pa·sの高溶融粘度のポリグリコール酸を使用する場合、IV値が0.9d1/g未満の熱可塑性ポリエステル樹脂を使用しても、ドローダウンを生じることなく、多層ブロー成形容器を製造することができる。この場合、熱可塑性ポリエステル樹脂のIV値は、好ましくは0.5d1/g以上0.9d1/g未満、より好ましくは0.6d1/g以上0.9d1/g未満、特に好ましくは0.7d1/g以上0.9d1/g未満の範囲内である。

【0075】溶融粘度が500Pa·s未満の低溶融粘度のポリグリコール酸を用いる場合には、IV値が0.9d1/g以上の高IV値の熱可塑性ポリエステル樹脂を用いることにより、ダイレクトブロー成形により、ドローダウンを生じることなく多層ブロー成形容器を製造することができる。この場合、熱可塑性ポリエステル樹脂のIV値は、好ましくは0.9～1.5d1/g、より好ましくは1.0～1.3d1/g、特に好ましくは1.0～1.2d1/gの範囲内である。

【0076】熱可塑性ポリエステル樹脂のIV値は、フェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン(60/40重量%)の混合溶媒に、該樹脂を0.5重量%の濃度で溶解し、ASTM D-4603-96に準拠し、カノンウベローデタイプ1B粘度計を用いて、30°Cで測定した値(d1/g)である。

【0077】耐熱性が要求される多層ブロー成形容器では、熱可塑性ポリエステル樹脂に結晶化促進剤を添加する方法がある。結晶化促進剤として多種類の化合物から選ぶことができる。結晶化促進剤として、微小粒径(2～3μm以下)を有する無機化合物が好ましい。具体例

としては、タルク、シリカ、炭酸カルシウム、二酸化チタン、酸化マグネシウムが挙げられる。これらは、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対して、一般に、0.01～5重量部の割合で用いられる。他の例としては、ポリオレフィン、特に2～6個の炭素原子を有するオレフィンモノマーから製造されるポリマーがあり、その具体例としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソプロピレン、ポリブテン、ポリ-4-メチルペントエンなどが挙げられる。これらは、熱可塑性ポリエスチル樹脂100重量部に対して、1～15重量部、より好適には2～8重量部の割合で用いられる。さらに、7～30個の炭素原子を持つ有機酸のナトリウム塩またはカリウム塩、あるいはカルボキシル基を有する有機ポリマーのナトリウム塩またはカリウム塩などがあり、その具体例としては、ステアリン酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、エチレン-アクリル酸またはメタクリル酸コポリマーのナトリウム塩（アイオノマーなど）、スチレン-無水マレイン酸コポリマーのナトリウム塩（完全に、または部分的に中和された塩）を挙げることができる。これらの、熱可塑性ポリエスチル樹脂100重量部に対して加えられる量は、一般に有機酸塩については0.01～5重量部、有機ポリマーの塩については0.1～10重量部である。この時、ポリグリコール酸層には、ポリグリコール酸の単独重合体層を選択することができる。

【0078】熱可塑性ポリエスチル樹脂には、必要に応じて、無機フィラー、他の熱可塑性樹脂、熱安定剤、光安定剤、防湿剤、防水剤、撥水剤、滑剤、離型剤、カッティング剤、顔料、染料などの各種添加剤を含有させることができる。

【0079】本発明で使用するのに適した市販のPET系の熱可塑性ポリエスチル樹脂について、商品名（グレード）とIV値（d1/g）、融点（℃）、及び共重合成分を示すと、例えば、日本ユニベット社製RT-560（1.0d1/g、255℃）、RT-580（1.2d1/g、255℃）、RN-163（0.85d1/g、230℃、IPA）、RN-283（1.1d1/g、245℃、IPA）、RD-383（1.1d1/g、245℃、CHDM）；アクゾ社製Arnite Do6-300（1.1d1/g、252℃、IPA）；イーストマン社製13339（1.1d1/g、245℃、CHDM）；デュポン社製Sealer PTX257（0.85d1/g、230℃、IPA）、PTX267（1.0d1/g、254℃）、PT7076（1.0d1/g、254℃）；ICI社製Melinar 5992（1.0d1/g、250℃、IPA）；グッドイヤー社製VFR（1.0d1/g、258℃）；ヘキスト社製T-88（1.1d1/g、248℃、IPA）；クラレ社製KS-710B（1.1d1/g、227℃）などが挙げられる。

### 【0080】3. 接着性樹脂

本発明の多層プロー成形容器において、層間剥離強度を高めるなどの目的で、ポリグリコール酸層と熱可塑性ポリエスチル樹脂層との間に接着性樹脂層を介在させることができる。接着性樹脂（単に「接着剤」ともいう）としては、熱可塑性ポリエスチル樹脂とポリグリコール酸の両樹脂と良好な親和性を持つものが好ましい。また、接着性樹脂としては、押出加工が可能で、かつ、両樹脂の成形加工時の溶融粘度にマッチした物であることが好ましい。

【0081】このような接着性樹脂の具体例としては、無水マレイン酸変性ポリオレフィン樹脂（三菱樹脂社製モディックS525）、グリシジル基含有エチレンコポリマー（日本石油化学社製レクスパールRA3150、住友化学社製ボンドファースト2C、E、B）、熱可塑性ポリウレタン（クラレ社製クラミロン1195L）、ポリアミド・アイオノマー（三井デュポン社製AM7926）、ポリアクリルイミド樹脂（ローム・アンド・ハース社製XHTA）、三井化学社製アドマーNF550〔酸変性線状低密度ポリエチレン、MFR=6.2g/10分（温度190℃、荷重2160g荷重）〕、三菱化学社製モディックS525などを挙げることができる。

【0082】接着性樹脂層には、芯層のポリグリコール酸層を水分の侵入による加水分解から守るために、乾燥剤を包含させることができる。乾燥剤には、一般に乾燥剤として使用されているもののほか、吸水剤や高吸水性樹脂なども含まれるものとする。

【0083】一般的乾燥剤としては、例えば、第二リン酸ナトリウム、第一リン酸ナトリウム、第三リン酸ナトリウム、第三リン酸リチウム、ピロリン酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、炭酸カリウム、硝酸ナトリウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、ホウ酸ナトリウム、硫酸ナトリウムなどの無機物質；ショ糖などの有機物質を挙げることができる。

【0084】吸水剤としては、例えば、活性アルミナ、シリカゲル、酸化マグネシウム、ベントナイト、モレキュラーシーブなどの無機物質を挙げることができる。高吸水性樹脂としては、アクリル酸（塩）グラフト化澱粉、澱粉のアクリロニトリルグラフト化加水分解物、アクリル酸（塩）グラフト化セルローズ等の澱粉またはセルローズ系のグラフト誘導体；架橋ポリアクリル酸（塩）、例えば、アクリル酸（塩）とジビニルベンゼンなどの多官能性モノマー、あるいは更にスチレン、アクリル酸エステル当の疎水性モノマーとの共重合体；酢酸ビニルとアクリル酸エステルとの共重合体をケン化することにより製造されたビニルアルコール-アクリル酸（塩）ブロック共重合体；ポリビニルアルコールに無水

マレイン酸、無水フタル酸などの酸無水物を反応させて側鎖にカルボキシル基と架橋構造とを同時に導入した変性ポリビニルアルコール；ポリエチレンオキサイド変性物；などが挙げられる。

【0085】乾燥剤（吸水剤や高吸水性樹脂を含む）の添加量は、接着性樹脂に対して、通常1～40重量%の範囲内である。乾燥剤の添加量が多すぎると接着性が低下、少なすぎると添加による効果が発揮されない。

#### 【0086】4. 層構成

本発明の多層プロー成形容器は、内層及び外層に熱可塑性ポリエステル樹脂層が配置され、芯層にポリグリコール酸層が配置され、かつ、必要に応じて各層間に接着性樹脂層が配置された層構成を有している。ポリグリコール酸層は、必要に応じて2層以上にスプリットされたものであってもよい。その場合には、各ポリグリコール酸層の間に接着性樹脂層を配置することが好ましい。

【0087】これらの層構成を有する多層プロー成形容器を製造する際に、バリなどとして回収されるリグラインドを回収層として付加的に配置することができる。回収層は、例えば、製品品質上の透明性を著しく阻害しない程度の厚み範囲（全層基準で数%～20%程度）で使用することができる。また、回収層は、環境に配慮してリグラインドを廃棄するよりも回収量を多くしたい場合には、全層基準で約50%未満で使用することができる。

【0088】本発明の多層プロー成形容器の層構成の具体例としては、以下のような層構成を挙げることができる。熱可塑性ポリエステル樹脂層をTPES、ポリグリコール酸層をPGA、接着性樹脂層をAD、回収層をREで表わす。層構成は、多層プロー成形容器の外層から内層にかけての層構成として表わす。

【0089】(1)TPES/PGA/TPES、(2)TPES/AD/PGA/TPES、(3)TPES/AD/PGA/AD/TPES、(4)TPES/AD/PGA/AD/PAG/AD/TPES、(5)TPES/RE/AD/PGA/AD/TPES、(6)TPES/RE/AD/PGA/AD/TPES、(7)TPES/AD/RE/AD/PGA/AD/TPES、(8)TPES/AD/RE/AD/PGA/AD/PGA/AD/TPES。

【0090】これらの層構成の中でも、図2に示す3種5層のTPES21/AD22/PGA23/AD24/TPES25、及び4種6層のTPES/RE/AD/PGA/AD/TPESの層構成が好ましい。

【0091】熱可塑性ポリエステル樹脂層の厚みは、内外層合わせて、通常100～800μm、好ましくは150～700μm、より好ましくは200～600μmである。中間層として回収層を配置することによって、熱可塑性ポリエステル樹脂層の厚みを薄くすることができる。回収層を使用しない場合には、熱可塑性ポリエス

テル樹脂層の合計厚みは、全層基準で通常70～95%の範囲内とすることが好ましい。回収層を配置する場合には、熱可塑性ポリエステル樹脂層と回収層との合計厚みは、全層基準で70～95%の範囲内とすることが好ましい。

【0092】芯層のポリグリコール酸（PGA）層の厚みは、通常3～100μm、好ましくは5～70μm、より好ましくは10～50μmである。ポリグリコール酸層の厚みは、必要とするバリアレベルに応じて適宜変更することができる。ポリグリコール酸層の厚みが薄すぎると、酸素ガスバリア性、炭酸ガスバリア性、水分バリア性、保香性などが充分ではなくなる。ポリグリコール酸層の厚みが厚すぎると、コスト面から好ましくない。ポリグリコール酸層は、通常1層とするが、所望により2層以上に分割したスプリットバリア層とができる。ポリグリコール酸層は、図2に示すように全層の中央に配置するか、あるいは少し内層側に配置することが望ましい。

【0093】各層間に配置する接着剤（AD）層の厚みは、各々通常1～100μm、好ましくは2～50μm、より好ましくは3～30μmである。接着性樹脂層の厚みが薄すぎると、層間接着性が不充分となることがあり、厚すぎるとコスト高となる。

【0094】回収層を設ける場合は、外層と芯層のポリグリコール酸層との間に配置することが好ましい。外層と回収層とは、直接または接着性樹脂層を介して隣接させることができる。ポリグリコール酸層と回収層とは、直接隣接させてもよいが、接着性の観点からは、接着性樹脂層を介して隣接させることが好ましい。回収層に使用するリグラインドは、成形不良品やバリなどのスクラップを粉碎または破碎した再生原料であり、熱可塑性ポリエステル樹脂とポリグリコール酸を含み、層構成によっては、接着性樹脂等を含んでいる。乾燥剤（吸収剤や高吸水性樹脂を含む）が接着性樹脂やポリグリコール酸に添加されている場合がある。しかし、ポリグリコール酸層やポリグリコール酸を含む回収層にある乾燥剤、例えば、塩化カルシウムやピロリン酸ナトリウム、炭酸カリウムのような塩基性無機物質は、ポリグリコール酸と溶融加工されると黒色化し易く、好ましくない。

【0095】回収層の厚みは、全層基準で通常55%以下、好ましくは50%以下である。回収層の厚みが、55%を超えると、熱安定性の点で問題が生じるおそれがあるほか、物質収支のバランス上、回収層が不足することになる。回収層中に分散するポリグリコール酸は、通常10μm以下の大きさで、マトリックス中に細かく分散していることが、容器の強度維持の観点から望ましい。

【0096】本発明の多層プロー成形容器の厚み（胴部）は、サイズにもよるが、通常150～1,000μm、好ましくは、200～800μm、より好ましくは

250~600μmである。

【0097】5. 多層プロー成形容器の製造方法

本発明の多層プロー成形容器の製造に当たっては、加水分解しやすいポリグリコール酸を予備乾燥して、水分含有量を50ppm以下になるよう調整することが好ましい。

【0098】本発明の多層プロー成形容器は、多層パリソンによるダイレクトプロー成形により製造される。ダイレクトプロー成形法としては、共押出による多層ダイレクトプロー成形法が好ましい。押出機で溶融された各層の樹脂は、ダイヘッドに流入され、ダイ内部で合流される。その合流の方法には、各層が一点で合流する同時合流タイプと、各層が順次合流する逐次合流タイプとがある。それぞれのタイプには、一長一短があり、用途により使い分けることができる。

【0099】多層パリソンの成形方法としては、一般に、アキュムレータを用いた間欠多層方式と、アキュムレータヘッドが不要な連続多層方式とがある。いずれの方式でも、多層パリソンを金型内でダイレクトプロー成形することにより、容器の形状に成形する。

【0100】間欠多層方式では、多層パリソンを形成するに主材（熱可塑性ポリエステル樹脂）、接着材（接着性樹脂）、及びバリア材（ポリグリコール酸）用に各々押出機がある。接着材とバリア材は、それぞれ副アキュムレータヘッドに貯蔵された後、主材を貯蔵している主アキュムレータヘッドに組み込まれた多層リング出口で主材と合流する。即ち、それぞれの材料が所定量アキュムレータヘッドに貯蔵された後、主材の押出に合わせて、副アキュムレータヘッドに貯蔵されたバリア材と接着材が押し出され、主アキュムレータヘッドの下部流路の中央に配置されたスパイダリングにより、内外層に分けられた主材と合流して3種5層の多層パリソンが形成される。

【0101】間欠多層方式では、各アキュムレータヘッドからの射出のタイミングを制御することにより、パリソンの層構成を長手方向に沿って单層/多層/单層とすることができ、それによって、容器本体を多層にして、容器上下におけるピンチオフ近傍からパリにかけて单層にする重点多層成形法を適用することができる。重点多層成形法によれば、水分の存在下で加水分解しやすいポリグリコール酸を熱可塑性ポリエステル樹脂で包み込むことができる。また、重点多層成形法では、ピンチオフ部を熱可塑性ポリエステル樹脂の单層とすることができるため、ピンチオフ部での融着不良による接着強度低下の問題が発生しない。しかも、ピンチオフ部のパリは、熱可塑性ポリエステル樹脂单層であるために、回収層としてリサイクルするのに有利である。

【0102】一方、連続多層方式は、アキュムレータヘッドを用いることなく、各層ともに連続的に押し出すこと以外は、アキュムレータ方式（間欠多層方式）と同様

にして、多層のパリソンを形成する。連続多層方式は、アキュムレータヘッドからの射出が必要ないため、装置の構成が簡単であることに加えて、熱安定性の悪い材料を使用することができること、バリア材の薄肉化が容易であること、パリの粉碎材（リグラインド）からなる回収層の追加が可能であることなどの利点を有している。回収層を追加することにより、例えば、4種6層の容器またはボトルを製造することができる。

【0103】連続多層方式による多層パリソンの形成方法を採用する場合には、ピンチオフ部において、芯層のポリグリコール酸層が内外層の柔軟な熱可塑性樹脂層により完全に埋め込まれていることが重要である。そのためには、例えば、ピンチオフ部をV字型ピンチオフ形状やT字型ピンチオフ形状となるようにピンチオフする方が好ましい。

【0104】図3に割型のV字型ピンチオフ形状を示し、図4にV字型ピンチオフによる5層容器のピンチオフ断面を示す。また、図5に割型のV字型ピンチオフ形状を示し、図6にT字型ピンチオフによる5層容器のピンチオフ断面を示す。各容器の層構成は、図2に示したものと同じである。このようなピンチオフ形状とすることにより、ポリグリコール酸層を熱可塑性ポリエステル樹脂層の内部に完全に埋め込むことができる。

【0105】多層プロー成形容器の大きさや形状は、それぞれの用途に応じて適宜定めることができる。多層共押出ダイレクトプロー成形によれば、例えば、図1に示すように、ネジ付き口部5、このネジ付き口部5に連なる円錐状肩部4、及び肩部4に連なる筒状胴部2、及び底部3とを備えた構造の多層プロー成形容器1を一体成形することができる。容器1の底部3のピンチオフ部は、例えば、図4または図6に示されている断面構造を有するものである。

【0106】図1に示されている個所Iの断面を拡大したものを図2に示す。図2には、熱可塑性ポリエステル樹脂層21/接着性樹脂層22/ポリグリコール酸層23/接着性樹脂層24/熱可塑性ポリエステル樹脂層25からなる層構成が示されている。ネジ付き口部5及びピンチオフ部6では、ポリグリコール酸（PGA）が熱可塑性ポリエステル樹脂（例えば、PET）により完全に包み込まれている。

【0107】6. 多層プロー成形容器

本発明の多層プロー成形容器は、酸素ガスバリア性、炭酸ガスバリア性、水分バリア性、保香性に優れたポリグリコール酸層を芯層に有する多層材により一体成形することができるため、これらの特性が顕著に優れている。

【0108】本発明の多層プロー成形容器は、例えば、飲料、食料品、化粧品、ファイントイレタリー、医薬品、医薬部外品等の広範な内容物を収容する容器として使用することができる。

【0109】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて、本発明についてより具体的に説明する。各種物性及び特性の測定法は、次のとおりである。

【0110】(1) 溶融粘度

ポリグリコール酸の厚み約0.2mmの非晶シートを作製し、150°Cで5分間加熱して結晶化させたものを試料とし、東洋精機(株)のキャビログラフ1C(ダイ=1mmφ×10mmL)用いて、樹脂温度240°C、剪断速度100sec<sup>-1</sup>の条件下で溶融粘度を測定した。

【0111】(2) 酸素ガス透過係数

JIS K-7126に準拠して、温度23°C、相対湿度80%の条件下で、モダンコントロール社製オクストラン(Oxtran)2/20を用いて測定した。

【0112】(3) ダイレクトブロー成形性

多層共押出ダイレクトブロー成形を行い、その際、パリソンのドローダウンの状況、多層ブロー成形品の外観など観察して、以下の基準で評価した。

A:パリソンのドローダウンが生じることなく、ブロー成形をすることができ、外観が良好なブロー成形容器が得られる。

B:パリソンのドローダウンが大きく、ブロー成形性に劣る。

【0113】(4) 酸素ガスバリア性

温度30°C、容器内の相対湿度100%、容器外の相対湿度80%の条件下で容器の酸素透過度(単位=c m<sup>3</sup>/bottle·24hr·atm)を測定し、次の基準で評価した。

A:酸素透過度が0.5以下。

B:酸素透過度が0.5超過。

【0114】【実施例1】ポリグリコール酸(PGA)として、温度240°C、剪断速度100sec<sup>-1</sup>で測定した溶融粘度430Pa·sのホモポリマー(ガラス転移温度=38°C、融点=221°C)を用いた。このポリグリコール酸の酸素ガス透過係数(PO<sub>2</sub>)は、1.3×10<sup>-14</sup>c m<sup>3</sup>·cm/cm<sup>2</sup>·sec·cmHgであった。このポリグリコール酸の透湿度(40°C、90%RH)は、5g/m<sup>2</sup> dayであった。ポリグリコール酸100重量部に対して、0.1重量部のPEP-8(旭電化工業株式会社製の前記式11で表わされるホスファイト系酸化防止剤)を添加した。

【0115】熱可塑性ポリエステル樹脂として、ポリエチレンテレフタレート(日本ユニペット社製RT-580、IV値=1.2d1/g)を用い、接着性樹脂(AD)として、日本石油化学社製のグリシジル基含有エチレンコポリマー(レクスパール RA3150)を使用した。

【0116】層構成は、外側層より、PET/AD/PGA/AD/PETとし、各層の厚みを以下のように調整した。

【0117】

外層(PET)=250μm、

接着性樹脂層(AD)=5μm、

芯層(PGA)=15μm、

接着性樹脂層(AD)=5μm、

内層(PET)=250μm、

全層厚み=525μm。

【0118】以上の層構成で、多層共押出ダイレクトブロー成形機を使用して、1.5Lの5層構成の中空容器をダイレクトブロー成形により作成した。容器の目付けは、40gであった。容器のピンチオフ部は、T字型ピンチオフ形状を使用した。ピンチオフ部の外層は、PET単層で構成され、PGA層がPET単層で埋め込まれるよう成形した。押出温度条件は、次のとおりであった。

【0119】内外層(PET)側押出機先端部温度:260~280°C、

芯層(PGA)側押出機先端部温度:235~245°C、

接着性樹脂層側押出機先端部温度:200~220°C。

【0120】【実施例2】実施例1において、外層樹脂をPET層250μmから、ニートPET層50μmと回収層200μmの合計250μmに変えた他は、実施例1と同様にして多層共押出ダイレクトブロー成形を行なった。

【0121】【実施例3】ポリグリコール酸(PGA)として、温度240°C、剪断速度100sec<sup>-1</sup>で測定した溶融粘度が1860Pa·sのホモポリマー(ガラス転移温度=38°C、融点=221°C)を用いた。このポリグリコール酸の酸素ガス透過係数(PO<sub>2</sub>)は、1.2×10<sup>-14</sup>c m<sup>3</sup>·cm/cm<sup>2</sup>·sec·cmHgであった。このポリグリコール酸の透湿度(40°C、90%RH)は、3g/m<sup>2</sup> dayであった。ポリグリコール酸100重量部に対して、0.1重量部のPEP-8(旭電化工業株式会社製の前記式11で表わされるホスファイト系酸化防止剤)を添加した。

【0122】熱可塑性ポリエステル樹脂として、ポリエチレンテレフタレート(日本ユニペット社製RT-570、IV値=0.7d1/g)を用い、接着性樹脂(AD)として、日本石油化学社製のグリシジル基含有エチレンコポリマー(レクスパール RA3150)を使用した。

【0123】以上の各樹脂を用いたこと以外は、実施例1と同様にして、多層共押出ダイレクトブロー成形により、PET/AD/PGA/AD/PETの層構成を有する多層ブロー成形容器を製造した。

【0124】【比較例1】PETとして、日本ユニペット社製RT-570(IV値=0.7d1/g)を用い、厚みを525μmとした他は、実施例1と同様にしてダイレクトブロー成形を行なった。この場合、溶融パリソンのドローダウンが大きく、ブロー成形ができなか

った。

【0125】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1
層構成	PET/AD/ PGA/AD/ PET	PET/RE/ AD/PGA/ AD/PET	PET/AD/ PGA/AD/ PET	PET
ダイレクトプロー成形性	A	A	A	B
酸素ガスバリア性	A	A	A	—

【0126】

【発明の効果】本発明によれば、共押出ダイレクトプロー成形により、芯層にガスバリア性に優れたポリグリコール酸層が配置され、内外層に熱可塑性ポリエステル樹脂層が配置され、しかも芯層のポリグリコール酸層が内外層の熱可塑性ポリエステル樹脂層により完全に埋め込まれているガスバリア性が顕著に優れた多層プロー成形容器が提供される。

【0127】また、本発明によれば、低IV値の熱可塑性ポリエステル樹脂を内外層とし、ガスバリア性に優れた高溶融粘度のポリグリコール酸を低IV値の熱可塑性ポリエステル樹脂層でエンカプルーションして共押出することにより、溶融状態のパリソンのドローダウンがなく、安定した共押出ダイレクトプロー成形が可能である。さらに、本発明によれば、高IV値の熱可塑性ポリエステル樹脂を内外層とし、ガスバリア性に優れた低溶融粘度のポリグリコール酸を高IV値の熱可塑性ポリエステル樹脂層でエンカプルーションして共押出することにより、溶融状態のパリソンのドローダウンがなく、安定した共押出ダイレクトプロー成形が可能である。本発明の多層プロー成形容器は、ガスバリア性に優れているため、食品や飲料等の長期間保存性に優れている。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、本発明の多層プロー成形容器の一例の断面図である。

【図2】図2は、本発明の多層プロー成形容器の層構成の一例を示す断面図である。

【図3】図3は、V字型ピンチオフ形状の断面図である。

【図4】図4は、V字型ピンチオフによる5層容器のピンチオフ断面である。

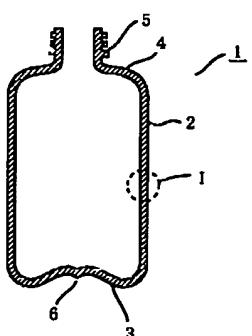
【図5】図5は、T字型ピンチオフ形状の断面図である。

【図6】図6は、T字型ピンチオフによる5層容器のピンチオフ断面である。

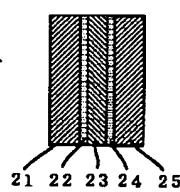
【符号の説明】

- 1: 多層プロー成形容器
- 2: 脳部
- 3: 底部
- 4: 肩部
- 5: 口部
- 6: 底部のピンチオフ部分
- 21: 热可塑性ポリエステル樹脂層
- 22: 接着性樹脂層
- 23: ポリグリコール酸層
- 24: 接着性樹脂層
- 25: 热可塑性ポリエステル樹脂層

【図1】



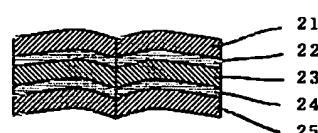
【図2】



【図3】



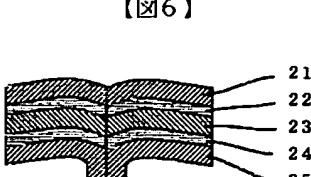
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	(参考)
B 2 9 L	9:00	B 2 9 L	22:00
	22:00	B 6 5 D	1/00
			B

(72) 発明者 伊藤 大輔	F ターム(参考) 3E033 AA02 BA17 BA30 BB08 CA16
茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 吳	DA03 DB01 DD02 FA03
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター	4F100 AK01D AK01E AK41A AK41B
内	AK41C AK42A AK42C BA03
(72) 発明者 松庫 義弘	BA05 BA10A BA10C BA15
茨城県新治郡玉里村大字上玉里18-13 吳	BA16 DA01 EH20 GB16 GB23
羽化学工業株式会社樹脂加工技術センター	JA06A JA06B JA06C JB16A
内	JB16C JD02 JL11D JL11E
	YY00A YY00B YY00C
	4F208 AA24 AA32 AG03 AG07 AH55
	AR17 LA01 LB01 LB22 LG01
	LG22 LG26 LJ09